

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017689

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
B29D 7/01
// C08F299/02
C09D155/00
C09D175/04
B29K101:12

(21)Application number : 08-178290

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.07.1996

(72)Inventor : NAKADA TADAHIRO
OKA MASASHI

(54) THERMOPLASTIC FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin film improved in light staining, and scratch resistances, antifogging properties, etc., and desirably used as especially an agricultural film or a wallpaper.

SOLUTION: This film has a coating film made from a film-forming water-based resin composition on at least either of the surfaces. The water-based resin composition contains 1-85wt.% polyurethane resin and 1-85wt.% acrylic resin and has a total resin solid content of 2-90wt.%. The acrylic resin should be one obtained by polymerizing a mixture of acrylic unsaturated monomers in the presence of a reactive emulsifier having a copolymerizable unsaturation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

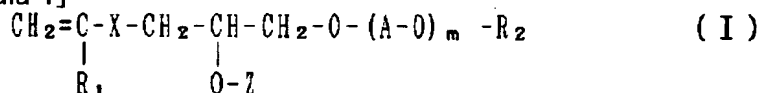
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the thermoplastics film which has the paint film formed in one side or both sides with the paint film formation water-system resin constituent This paint film formation water-system resin constituent contains 1 - 85 % of the weight of polyurethane resin, and 1 - 85 % of the weight of acrylic resin. And it is a drainage system resin constituent containing 2 - 90 % of the weight of resin solid content which totaled both. The thermoplastics film characterized by obtaining this acrylic resin by carrying out the polymerization of the mixture of an acrylic partial saturation monomer to the bottom of existence of the reactant emulsifier which has the unsaturated bond which can be copolymerized.

[Claim 2] The thermoplastics film according to claim 1 characterized by the above-mentioned reactant emulsifier being the compound expressed with the general formula (I) of following [-ized 1].

[Formula 1]



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素原子数6～30の炭化水素基またはアシル基を示し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を示し、 m は0～100を示し、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ を示し、Zは水素原子またはノニオンもしくはアニオン系の親水基を示す。)

[Claim 3] The thermoplastics film according to claim 1 or 2 characterized by being what obtained by the above-mentioned acrylic resin carrying out the polymerization of the partial saturation monomer mixture which contains glycidyl methacrylate ester or metaglycidyl acrylate ester 0.1 to 50% of the weight.

[Claim 4] A thermoplastics film given in any of claims 1-3 characterized by using it as a film for agriculture they are.

[Claim 5] A thermoplastics film given in any of claims 1-3 characterized by using it as wallpaper they are.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastics film which has the paint film formed in one side or both sides with the drainage system resin constituent containing polyurethane resin and specific acrylic resin and which can be used especially suitable for a film for agriculture, wallpaper, etc. which were improved [fog resistance / weatherability,] in detail about a thermoplastics film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Description of the Prior Art] Thermoplastics, such as vinyl chloride system resin, polyolefine system resin, and polyester system resin, is excellent in physical properties, such as a mechanical strength, chemical resistance, and weatherability, and since it is comparatively cheap, it is used for various applications. For example, these thermoplastics is used for the film for agriculture used for tunnel cultivation, farming in house, etc.

[0003] Weathering degradation of a thermoplastics film has degradation of resin itself, and the bad influence by additives, such as a plasticizer, mainly carrying out bleeding before it, and falling physical properties or producing dirt etc. is also large. Moreover, degradation of a blemish arising on a front face is also produced. Since dirt and the blemish of these front faces have a possibility of barring transparency of sunlight and having a bad influence also on growth of crops, they are the problem which must be solved.

[0004] Although the approach of using an additive etc. is raised in an ultraviolet ray absorbent etc. as an approach of improving the weatherability of resin, in order to solve the dirt of the above front faces, and the problem of a blemish, just this is completely insufficient.

[0005] Moreover, it is indispensable for there to be problems, such as the coloring by light or to fade, with the problem of control of prevention of the dirt which considered bleeding as the cause, and generating of a blemish, when it is used as wallpaper, and to cancel this.

[0006] As an approach of solving these problems, performing various coatings to the front face of a thermoplastics film is proposed. For example, although various approaches, such as what added various kinds of additives, such as an ultraviolet ray absorbent, to the thing or these which are depended on what is depended on an acrylic acid (meta) or its ester, the thing over which this was made to construct a bridge, fluorine system resin, silicon system resin, etc., are proposed, the thing of the engine performance which can still be satisfied until now is not obtained.

[0007] Moreover, although a dripproof agent is apply or scour to a wall, it is crowded or approaches, such as carry out, are take by use a thermoplastics film as the film for agriculture in order for the overcast by waterdrop adhere to an inside to arise, to have the fault of have a bad influence on growth of agricultural products and to prevent this in case spreading use is carry out, a dripproof agent will need to flow out, effectiveness will usually need to fall in about one year, and it will be necessary to apply again, and is very inefficient.

[0008] The approach of applying hydrophilic resin on the surface of a film, and forming a paint film as an approach of improving such durability, is proposed. However, that dripproof effectiveness was completely insufficient until now, and it was the problem which must be doubled and solved also about this problem.

[0009] Therefore, the purpose of this invention is to offer the thermoplastics film improved [fog resistance / the lightfastness which can be especially used suitably as the film or wallpaper for agriculture, resistance to contamination, ****-proof,].

English Translation of JP10-017689A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by CROSS LANGUAGE CO. LTD. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings are not translated.
-

MEANS TO SOLVE THE PROBLEM

As a result that the people of present invention repeated disputation in various ways, finding did that the thermoplastic resin film which had polyurethane resin and coat formed by a drainage texture resin composition comprising particular acrylic resin on one side or both sides could achieve an above object.

[0011]

It is a drainage texture resin composition containing 2-90 resin solid content % by weight the film formation service water system resin composition contains 1-85 polyurethane resin % by weight and 1-85 acrylic resin % by weight and added up both|both of, and thermoplastic resin film including having been provided because the acrylic resin polymerizes mixture of acryl system unsaturated monomer in an existence bottom of reactivity emulsifying agent having the unsaturated bond which is copolymerization possibility is provided in thermoplastic resin film having coat formed with the thing which the present invention is based on the finding, and was formed on one side or both sides by a film formation service water system resin composition.

[0012]

MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

As follows,

It is explained in detail about a thermoplastic film of the present invention.

A thermoplastic film before forming film of coating used by the present invention is formed by thermoplastic, for example, for the thermoplastic resin, vinyl chloride resin, polyolefin resin, polyester system resin are given.

Here,

Block polymerization, solution polymerization, suspension polymerization are emulsion polymerized, and, for example, for example, as a vinyl chloride resin to mention above, it is acrylonitrile-styrene copolymer, acrylonitrile - Butadiene-Styrene, ethylene - acetic acid vinyl copolymer, ethylene - ethyl the synthetic resin which does not include a blend product or other Cl of polyvinylchloride, a chlorinated polyvinyl chloride, polychlorinated ビニリテン, chloridization polyethylene, chloroethylene - acetic acid vinyl copolymer, chloroethylene - ethylene copolymer, chloroethylene - propylene copolymer, chloroethylene - styrene copolymer, chloroethylene - isobutylene copolymer, chloroethylene

- vinylidene chloride copolymer, a chloroethylene - styrene - maleic anhydride terpolymer, chloroethylene - styrene - isoprene copolymer, chloroethylene - butadiene copolymer, chloroethylene - isoprene copolymer, chloroethylene - chloridization propylene copolymer, a chloroethylene - vinylidene chloride - vinyl acetate terpolymer, chloroethylene - maleate copolymer, chloroethylene - methacrylate copolymer, chloroethylene - acrylonitrile copolymer, vinyl chloride resin such as chloroethylene - various vinyl ether copolymer and they mutual in the method to polymerize particularly without it being limited to Meta) acrylate copolymer, a blend product with polyester, block copolymer, graft copolymer are given, for example, for the, in addition, polyolefin resin, copolymer with poly unsaturated compound such as high density, low density or linear low-density polyethylene, polypropylene, Polybutene -1, poly -3 - methyl pentene, single polymer of α - olefin such as ethylene-propylene rubber or copolymer, these α - olefin and conjugated diene or nonconjugated diene, acrylic acid, methacrylic acid, vinyl acetate is given, in addition, for example, for above polyesters system resin, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyether polyester are given.

[0013]

For manner to form the film from the thermoplastic, processing manner of normal thermoplastic is used, for example, it is preferable, and manner such as calendering, roll processing, pushing out molding processing, blow molding, extrusion of lay-flat tubing molding, fusion flow casting modulo, compression molding processing, a paste technique, powder molding can be used.

[0014]

In addition,

When the film is formed, for example, additive used for normal thermoplastic can blend oxidation inhibitor such as metal salt of plasticizing material, an organic carboxylic acid, phenols and organophosphorus acids, epoxy compounds, β - diketone chemical agent, polyalcohol, phosphorus system, phenolic system or sulfur, UV absorber, light stabilizer such as hindered amine system, hydrotalcite chemical agent, zeolite chemical agent, perchloric acid saline, other inorganic metal chemical agent, crosslinking agent, filler, antistat, plate out inhibitor, surface preparation agent, lubricant, fire retardant, fluorescent, mildewproofing agent, bactericide, metal deactivator, pigment, processing aid, antifog additive, 防霧剤.

[0015]

In addition,

The film is preferable with both a single-layered construction film and a multilayer construction film.

[0016]

In addition,

Preferably it is 0.001-1mm, and preferably film thickness of the film is 0.01-0.5mm.

[0017]

Polyurethane resin used by the present invention can be produced by a method known to those skilled in the art, for example, urethanization reacts polyol having basic group in big solvent of affinity with aqua in inactivity in reaction by the end of polyol having polyisocyanate, polyol and carboxyl group or sulfonate group or molecular, and it is done with prepolymer, subsequently prepolymer is neutralized by neutralizer, chain is extended by chain extender, is produced by, in addition, doing aqua with solubly urethane.

[0018]

For the polyisocyanate which is used to produce the aqueous urethane, aliphatic, alicycle formula and an aromatic polyisocyanate are given, for concreteness, 2,4- tolylene diisocyanate, 2,6- tolylene diisocyanate, 4,4- diphenyl-methane diisocyanate, phenylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate ester, 1,4- cyclohexylene diisocyanate, 4,4' - dicyclohexylmethane diisocyanate, 3,3 4,4' - dimethoxy - ' - biphenylene diisocyanate, 1,5- naphthalene diisocyanate, 1,5- tetrahydronaphthalene diisocyanate, isophorone diisocyanate are given.

[0019]

Preferably, for sum total of active hydrogen of polyol having polyol, carboxyl group or sulfonate group described below and chain extender, 0.8-3 times equivalent depends, and preferably the polyisocyanate is used by one or two times equivalent for the purpose of it being.

When used amount of the isocyanate is less than 0.8 times equivalent amount, surplus polyol will remain, when, in addition, aqua was added than 3 times equivalent amount when there was many, an urea bond will be produced abundantly, it might decrease the characteristic in the case of whichever.

[0020]

In addition,

For example, for the polyol which is used to produce the aqueous urethane, the polyester polyol which is condensate with low molecular weight polyol such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2- propylene glycol, 1,3- propylene glycol, 1,2- butylene glycol, 1,3- butylene glycol, 1,4- butylene glycol, hexamethylene glycol, 水添 bisphenol A, Oxirane of bisphenol A and propylene oxide appendage, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene / propylene glycol, polyetherpolyol such as polytetramethylene glycols, the low molecular weight polyol and succinic acid, glutaric acid, adipic acid, セバチン acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydro phthalic acid, endo methylene tetrahydro phthalic acid, polybasic acid such as hexahydro phthalic acid or carbonic acid, polycarbonate polyol and polycaprolactone are given.

[0021]

In addition,

For example, for polyol having the carboxyl group or the sulfonate group which is used to produce the aqueous urethane, 2, 2- dimethylol propionic acid, 2, 2- dimethylol butanoic acid, 2, 2- dimethylol valeric acid, 1, 4- butanediol -2 - sulfonic acid are given , in addition, for example, methyldiethanolamine, butyl diethanolamine, triethanolamine, triisopropanolamine are given for polyol having basic group by the end of molecular, because the solubly urethane which can be particularly superior to dispersibility in case with the use of polyol having carboxyl group is provided, preferred.

[0022]

Used amount of polyol having the carboxyl group or sulfonate group depends on kind of polyol to use and polyisocyanate, but, in a typical example, preferably, for all reactive component comprising solubly urethane, 1-30 % by weight is used 0.5-50 % by weight.

Used amount 0.5 are less than % by weight, and conservation stability is inferior , in addition, harmful effect can be given to characteristic when 50 % by weight is exceeded.

[0023]

In addition,

For example, acetone, butanone, dioxane, tetrahydrofuran, N- carbonyl -2 - pyrrolidone can be given to the reaction that is used to produce the aqueous urethane for big organic solvent of affinity with aqua in inactivity.

10-100 % by weight is usually used as these solvent for a total weight of the raw materials which are used to produce prepolymers.

[0024]

In addition,

For example, for the neutralizing agent which is used to produce the aqueous urethane, inorganic base such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributyl amine, N- methyldiethanolamine, organic amine such as triethanolamine, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia is given, if these neutralize carboxyl group or sulfonate group, enough quantity is used.

[0025]

In addition,

For example, for the chain extender which is used to produce the aqueous urethane, amine and aqua such as ethylene glycol, polyol, diaminoethane such as propylene glycol, propylenediamine, hexamethylene diamine, tolylene diamine, xylylene diamine, diaminodiphenyl methane, diamino cyclohexyl methane, piperazine, two - methylpiperazine, isophorone diamine, melamine, succinic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, di phtalate hydrazide are given.

Used amount of these chain extender depends on molecular weight of polyurethane resin to be aimed for, but 0.5-10 % by weight is usually used as against prepolymer.

[0026]

As described earlier,

It can be taught and it is well-known to produce aqueous urethane from these raw materials, and training order of these raw materials is changed appropriately or and it is divided.

[0027]

In this way,

% by weight depends, and preferably, as for the provided aqueous urethane, resin solid content 1-90 are usually adjusted to 5-80 % by weight for the purpose of it being.

[0028]

In addition,

Of course it is possible to just use marketed aqueous urethane, and, for example, 'the アデカボンタイター' series of a product made in Asahi Denka Kogyo K. K., 'I star' series of a product made in Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 'the Bonn Dick' series of a product made in Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 'the high Dolan' series, 'the in pula Neil' series of a product made in Bayer, 'the ソフラネート' series of a product made in Japan Soff orchid Co., Ltd., 'the poise' series of a product made in Kao Corporation, 'the thump Ren' series of a product made in Sanyo Chemical Industries Ltd., 'the アイゼラックス' series of a product made in Hodogaya Chemical Co., Ltd., 'the super flextime' series of a product made in Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., the neo let's series of a product made in Zeneca Co., Ltd. can be used.

[0029]

Acryl system unsaturated monomer mixture containing ester of acrylic acid or methacrylic acid is emulsified by the end of aqueous solvent in an existence bottom of reactivity emulsifying agent having the unsaturated bond which is these and copolymerization possibility, acrylic resin used by the present invention scatters, and it is provided by polymerization initiator is used, and polymerizing.

Here,

For the acrylic acid or methacrylate, ester such as carbiny, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, the second butyl, third butyl, amyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, iso octyl, two - ethylhexyl, nonyl, decyl, dodecyl, octadecyl, two - hydroxyethyl, glycidyl is given.

[0030]

In addition,

Of course there is acrylate and that inter-polymerization can sting other unsaturated monomer with methacrylate.

For example, for unsaturated monomer other than these, nitrogen component vinyl monomer such as ethylene, propylene, butene, isobutene, butadiene, chloroethylene, aliphatic unsaturated hydrocarbon such as vinylidene chloride and halogenation aliphatic unsaturated hydrocarbon, styrene, α - methylstyrene, aromatic unsaturated hydrocarbon such as vinyltoluene, crotonic acid, itaconic acid, fumaric acid, ester (alcohol component comprising ester of the acrylic acid and methacrylic acid for alcohol component comprising

ester is exemplified) of unsaturated carboxylic acid other than maleic acid, vinyl benzoate, vinylester such as vinyl acetate, acrylamide, methacrylamide, N-methylolacrylamide, N-methylol methacrylamide, acrylonitrile is given.

[0031]

Option can set content of ester of the acrylic acid or methacrylic acid, but preferably it is higher than 50 % by weight, and, more than 30 % by weight of the whole all monomeric substances, effect by a thing with the use of acrylic acid or methacrylate is hard to come to usually develop with under 30 % by weight.

Particularly,

Water resistance of coating, chemical resistance are remarkable, and, as these acrylic acid or methacrylate, it is improved glycidyl methacrylate or glycidyl acrylate by 0.1-50 % by weight in all monomeric substances, it stops, and preferably what is contained for the purpose of it being using the unsaturated monomer which preferred, contain glycidyl methacrylate or glycidyl acrylate as 1-30 % by weight.

[0032]

In addition,

Water-solubility can be applied to acrylic resin in itself unsaturated carboxylic acid other than acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid is used as unsaturated monomer component and by using neutralizer, for example, for these neutralizer, things used in the solubly urethane are given.

[0033]

That it is taught collectively is divided again or anti-adjustment is naive, and these unsaturated monomer can be taught serially, even more particularly, chain transfer agent such as mercaptan can be added as necessary.

[0034]

In addition,

As for the polymerization initiator which is used to produce the acryl resin, oil solubility initiator can use restriction in particular as well as water-solubility initiator used for normal emulsion polymerization without being popular with.

For example, for these polymerization initiator, potassium persulfate, ammonium persulfate, azobis cyano valeric acid, azobisisobutyronitrile, third butyl high mud peroxide, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide are put up, in addition, so-called redox system catalyst that it is than these polymerization initiator and sulfite, combination with sulfoxy rate can be used.

[0035]

Used amount of the polymerization initiator varies with kind of a monomeric substance, density, reaction temperature, but 0.01-10 % by weight usually depends for all monomeric substances, and preferably it is 0.1-5 % by weight.

[0036]

In addition,

The polymerization initiator can be added for as for the thing or dissection or continuation to add a gross quantity collectively.

[0037]

Reaction temperature when the acryl resin is produced accepts kind of a monomeric substance to use and polymerization initiator and quantity, and it changes, but, in a typical example, it is 0 degrees Celsius - 100 degrees Celsius.

[0038]

In addition,

If the unsaturated bond that the reactivity emulsifying agent used for the present invention can do the unsaturated monomer and inter-polymerization in molecule is provided, it can be used without distinction of Nonion system, anionic system or cation system.

[0039]

The reactivity emulsifying agent is the chemical agent that, at a minimum, one has hydrophobic group, hydrophilic group and reactive groups in intramolecule each, and, as for the hydrophobic group, the hydrophilic group contains cationic radical represented by Nonion characteristics radical, sulfonate, carboxylate represented by polio Kishi alkylene ether group, anionic radical represented by phosphate and the fourth grade ammonium salt from aliphatic or aromatic hydrocarbon radical, the reactive groups contain ester of vinyl ether group, allyl ether group, vinyl phenyl group, allyl phenyl group, acrylic acid or methacrylic acid or amide group, ester of unsaturation diacid base such as maleic acid or amide group.

[0040]

In addition,

For example, for the reactivity emulsifying agent, a thing mentioned in Japanese Patent Laid-Open No. 62-22803 bulletin, 62-104802 bulletin, 62-104803 bulletin, 62-221431 bulletin, 62-221432 number bulletin, 62-225237 number bulletin, 62-244430 number bulletin, 62-286528 number bulletin, 62-289228 number bulletin, 62-289229 number bulletin, 63-12334 number bulletin, 63-54930 number bulletin, 63-77530 number bulletin, 63-77531 number bulletin, 63-77532 number bulletin, 63-84624 number bulletin, 63-84625 number bulletin, 63-126535 number bulletin, 63-126536 number bulletin, 63-147530 number bulletin, 63-319035 number bulletin, 1-11630 Japanese Patent Laid-Open No. number bulletins, 1-22338 number bulletin, 1-22627 number bulletin, 1-22628 number bulletin, 1-30632 number bulletin, 1-34430 number bulletin, 1-34431 number bulletin, 1-34432 number bulletin, 1-99638 number bulletin, 1-99639 number bulletin, 4-50204 number bulletin, 4-53802 number bulletin, 4-55401 number bulletin is given.

[0041]

Furthermore,

The chemical agent which, in a specific example, for example, is presented in the following

[chemical formula 2] (above [chemical formula 1] and general formula (I) of same) of the reactivity emulsifying agent, that is to say, one - (meta) ant Loki ti, (meta), acryloyl Oki ti, alkylene oxide appendage of alkylene oxide appendage of ant Loki ti carbonyl carbonyl -3 - alkoxy (polio Kishi alkyl Reno Kishi) or alkylphenoxy (polio Kishi alkyl Reno Kishi) or acyloxy (polio Kishi alkyl Reno Kishi) -2 - hydroxypropane or the alkylene oxide appendage or these sulfuric acid or phosphate alkali or ammonium salt, bisphenol chemical agent or glycol chemical agent or these sulfuric acid or phosphate alkali or ammonium salt, vinyl or allylphenol chemical agent or these sulfuric acid or phosphate alkali or ammonium salt, monoallyl - mono alkyl ester alkali of sulfo succinic acid or ammonium salt, mono(three - ant Loki ti -2 - hydroxypropyl) - mono alkyl ester alkali of sulfo succinic acid or ammonium salt is given (meta).

[0042]

[CHEMICAL FORMULA2]

[0043]

Because when chemical agent presented by the regular expression (I) is used, and acrylic resin was produced in the reactivity emulsifying agent, superior coat is provided in water resistance and chemical resistance particularly, what reactivity emulsifying agent presented in the general formula (I) in the present invention is used as is desirable.

[0044]

For example, in the regular expression (I), alkylphenyl radical such as hexyl, octyl, iso octyl, two - ethylhexyl, nonyl, iso nonyl, decyl, isodecyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, iso tridecyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl, eicosyl, ドコシル, テトラコシル, alkyl group such as thoria Kon till, octenyl, デセニル, dodecenyl, alkenyl group such as オクタデセニル, octylphenyl, nonylphenyl, dinonylphenyl is given for hydrocarbon group of number of carbon atom 6-30 presented in R₂, acyl group guided by acyl group guided for acyl group by the alkyl group and alkenyl group and hydroxy stearoyl, hydroxy group such as chlorostearoyl, alkyl group substituted for in halogen atom and alkenyl group is given.

[0045]

In addition,

In the regular expression (I), ethylene, 1,2- propylene, 1,3- propylene, 1,2- butylene, 1,3- butylene, 1,4- butylene are given for alkylene group of number of carbon atom 2-4 presented in A.

[0046]

In addition,

For example, in the regular expression (I), alkylene oxide 1-100 mol appendage of number of carbon atom 2-4 of the chemical agent that Z is hydrogen atom is given for hydrophilic group of Nonion system presented in Z, in addition, the chemical agent that sulfuric acid or phosphate chloridated is given to the chemical agent that chemical agent that Z is hydrogen atom or Z is hydrophilic group of the Nonion system for hydrophilic group of anionic

system

[0047]

That is to say,

As for the compound presented by the regular expression (1), equation 1-1) of compound ([chemical formula 3] that Z is hydrogen atom, formula 1-2) of chemical agent ([chemical formula 4] that Z is Nonion system hydrophilic group and Z are classified in formula 1-3) of chemical agent ([chemical formula 5] which is anionic system hydrophilic group as shown in the following.

In these compounds, a compound (equation 1-2 and 1-3) that Z is hydrophilic group of Nonion system or anionic system is preferable.

[0048]

[CHEMICAL FORMULA3]

[0049]

[CHEMICAL FORMULA4]

[0050]

[CHEMICAL FORMULA5]

[0051]

When R1, R2, X, A and m can be put in the above-mentioned regular expression (1), in above formulas 1-1, - 1-3, similar sense is presented, n presents 1-100, p presents 0-100, Z' is -SO3-M1 or -PO (O-M1) (O-M2)

を is presented, M1 and M2 present hydrogen atom, alkaline metals, an alkali earth metal, ammonium, alkylammonium or hydroxyalkyl ammonium for independency each other.

[0052]

Preferably it is 0.1-20 % by weight as against all unsaturated monomer, and emulsion stability is insufficient in the event of under % by weight used amount 0.1, and used amount of the reactivity emulsifying agent might give harmful effect to characteristic of coat formed by the drainage texture resin which is provided when, in addition, 20 % by weight is exceeded.

[0053]

In addition,

With the reactivity emulsifying agent, a little nonresponsiveness emulsifying agent can be used, but because, as described earlier, emulsifying agent to remain in in system gives harmful effect to characteristic of coat, the used amount should reduce as possible.

[0054]

A film formation water system resin composition used for the present invention contains the polyurethane resin and acryl resin, but the manner how solubly urethane and acryl emulsion produced separately are mixed or solubly urethane can adopt limit in whichever of manner, in addition, to polymerize acryl system unsaturated monomer mixture and reactivity emulsifying agent in the correction manner particularly without being popular

with.

[0055]

After, for example, it was preferable in whichever of the manner how manner by drop added solubly urethane by the end of acryl emulsion, and to be mixed, manner by drop added acryl emulsion by the end of solubly urethane, and to be mixed, both|both of were mixed at a time, and, in addition, having cooled both|both of without being particularly awarded limit about condition such as order of blending, temperature in the manner how acryl emulsion was mixed with aqueous urethane produced separately, even if it is mixed, on the other hand or both|both of may mix with in at time of high temperature or a heat bottom.

[0056]

Particularly,

The gravitation that characteristic of coating formed by what the provided drainage texture resin composition is used as is improved by or glycidyl methacrylate or glycidyl acrylate is mixed with solubly urethane at 50-100 degrees Celsius when acryl emulsion got by an unsaturated monomer mixture to contain is used or polymerizing acryl system unsaturated monomer mixture at 50-100 degrees Celsius in solubly urethane is recognized.

The account that characteristic of coating formed by using a drainage texture resin composition produced under such a high temperature is improved is not clear, but glycidyl radical contained by carboxyl group or sulfonate group and acrylic resin contained by polyurethane resin responds, and partial chemical bond produces between both|both of, is estimated that the reason is because homogeneity of both resin is improved.

[0057]

In addition,

% by weight is desirable, and resin solid content 2-90 a film formation water system resin composition contains 1-85 polyurethane resin % by weight and 1-85 acrylic resin % by weight and added up both|both of are adjusted to 5-80 % by weight for the purpose of it being.

When resin solid content 2 is less than % by weight, extended period will be needed for drying, when, in addition, resin solid content 90 exceeds % by weight, viscosity is high, and it is awkward in the handling, and there is not, and conservation stability falls.

[0058]

In addition,

Proportion (weight ratio) of polyurethane resin in a film formation water system resin composition and acrylic resin is not awarded restriction in particular, but, in a typical example, it is from 1:10 to 10:1.

When the proportion comes off in the range, there becomes too little quantity of polyurethane resin or acrylic resin, and desired characteristic tends not to be provided.

[0059]

In addition,

Purpose is accepted, and additives of the usage such as mineral colloid sol such as antistat

such as fluorine system or siloxane system, colloidal silica or コロイダルアルミナ, oxidation inhibitor, UV absorber, light stabilizer, colorant, waxes, antifog additive, antiseptic, antifoamer, plasticizer, solvent, 造膜助剤, dispersing agent, thickener, odorant can be added to the film formation water system resin composition.

[0060]

For example, coating modulo by dipping process or engraved-roll coater, reverse roll coater, air knife coater is used, and it is applied to one side of thermoplastic resin film or both sides, and, for manner to form film of coating of the drainage texture resin composition on the film, it dries, desiccation film thickness is desirable, and 0.1-10 μ m, manner preferably to form coat of 0.2-5 μ m are given.

[0061]

Field of application of a thermoplastic film of the present invention is not limited in particular, but a house, a tunnel, multi- it is particularly preferable in an equal の agriculture use film (so-called 農 B, 農 poly, 農 サクビ, 農 PO, a rigid film) or wall paper, and it can be used.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, although the example of manufacture and an example explain this invention to a detail further, this invention does not receive a limit according to the following example. In addition, especially, the section in the example of manufacture and an example expresses the weight section, as long as there is no notice.

[0063] The example 1 (example of manufacture of aquosity urethane) of manufacture
It was made to react, keeping the polypropylene-glycol (PPG1000) 49 section of a mean molecular weight 1000, the dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI) 176 section, the dimethylol-propionic-acid 70 section, and the N-methyl pyrrolidone 196 section at 80-100 degrees C for a reaction container, and the prepolymer was manufactured.

[0064] Subsequently, after adding the triethylamine 48 section and neutralizing, the hexamethylenediamine 5 section was added, crosslinking reaction was performed below 35 degrees C, adding water, the water of the 456 sections was added by reaction termination, and aquosity urethane (aquosity urethane A) of 35 % of the weight of resin solid content was manufactured.

[0065] The example 2 (example of manufacture of aquosity urethane) of manufacture
The propylene oxide addition product (BPAP0) 140 section of bisphenol A of a mean molecular weight 790, the xylylene diisocyanate 151 section, and the N-methyl pyrrolidone 120 section were made to react for a reaction container until NCO content became 10.3 % of the weight at 80-85 degrees C, and the prepolymer was manufactured.

[0066] Subsequently, after making it react until it added the dimethylol-propionic-acid 14 section and 1, and 4-butylene-glycol 25 section, it performed crosslinking reaction at this temperature and absorption of an isocyanate radical disappeared with the infrared absorption spectrum, added the triethylamine 12 section and the water 538 section, neutralized, it was made to ripe for further 1 hour, and aquosity urethane (aquosity urethane B) of 34 % of the weight of resin solid content was manufactured.

[0067] The example 3 (example of manufacture of aquosity urethane) of manufacture
After fully mixing the polyester polyol (polyester polyol 1) 100 section of molecular weight 1000 using ethylene glycol and a diethylene glycol (weight ratio 2:3) as a glycol component, the isophorone diisocyanate 107 section, and the methyl-ethyl-ketone 90 section at 75 degrees C for a reaction container, using a terephthalic acid and isophthalic acid (weight ratio 1:1) as a dibasic-acid component, the dimethylol-propionic-acid 20 section was added and it was made to react at 70 degrees C for 12 hours. After adding the aqueous ammonia 60 section 5% and neutralizing, the methyl ethyl ketone was distilled off under reduced pressure, water was added, and aquosity urethane (aquosity urethane C) of 23 % of the weight of resin solid content was manufactured.

[0068] Furthermore, aquosity polyurethane resin (aquosity urethane D-G) was manufactured using the component shown in following [table 1] by the same actuation as the above-mentioned example 1 of manufacture.

[0069]

[Table 1]

水性ウレタン	A	B	C	D	E	F	G
PPG1000	49			160			
BPAP0		140					191
ポリエステルポリオール1			100			55	
ポリエステルポリオール2*1					132		
ジメチロールプロピオン 酸	70	14	30	18	17	46	
水添MDI	176				103	130	
キシリレンジイソシアネート		151					150
イソホロンジイソシアネート			107				
トリレンジイソシアネート				118			
ヘキサメチレンジアミン	5						
1,4-ブチレンジグリコール		25					17
エチレンジアミン				5	9	4	
N-メチルツエタノールアミン							6
トリエチルアミン	48	12		14	14	35	
アソモニア			3				
酢酸							3
N-メチルピロリドン	196	120		207	122	144	117
水	456	538	770	478	603	576	516
合 計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
固形分 (wt%)	35	34	23	31	28	28	37

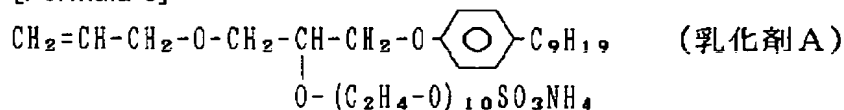
* 1 : アジピン酸とネオペンチルグリコールの縮合物 (分子量 1000)

[0070] The example 4 (manufacture of acrylic resin) of manufacture

The reactant emulsifier (emulsifier A) 2 section expressed with the formula of the ion-exchange-water 100 section and following [-ized 6] was taken, and after carrying out the temperature up to 70 degrees C, the ammonium persulfate 0.6 section was added. 3 hours was required and dropped and the mixed emulsified liquid which consists of the methyl methacrylate 45 section, the n-butyl acrylate 45 section, the glycidyl methacrylate 10 section, the emulsifier A1 section, and the ion-exchange-water 30 section was made to react here at this temperature further after dropping termination for 1 hour. Then, aqueous ammonia adjusted pH to 8-9, and the acrylic resin emulsion (acrylic resin emulsion A) of 44 % of the weight of resin solid content was manufactured.

[0071]

[Formula 6]



[0072] Furthermore, the acrylic emulsion (B-F) was manufactured using the component shown in following [table 2] by the same actuation as the above-mentioned example 4 of manufacture.

[0073]

[Table 2]

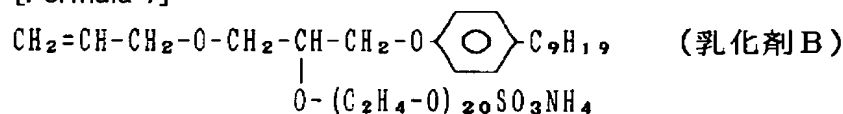
アクリルエマルジョン	A	B	C	D	E	F
エチルアクリレート						
メチルメタクリレート	4 5	4 5	3 0	3 0	4 5	4 5
ブチルアクリレート	4 5	4 5	4 5		5 5	5 5
グリシジルメタクリレート	1 0	1 0	7	7		
2-エチルヘキシルアクリレート				4 5		
N-メチル-N-アクリルアミド			3	3		
ステレン			1 5	1 5		
乳化剤 A	3		3	3	3	
比較乳化剤*2		3				3
イオン交換水	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0
合 計	2 3 3	2 3 3	2 3 3	2 3 3	2 3 3	2 3 3
固形分 (重量%)	4 4	4 4	4 4	4 4	4 4	4 4

* 2 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩

[0074] The examples 5-9 (manufacture of an acrylic emulsion) of manufacture Acrylic ERUJON G, H, I, J, and K was manufactured like the example 4 of manufacture except changing a reactant emulsifier into the reactant emulsifiers B, C, D, E, and F expressed with the formula of following [-ized 7]- [-izing 11].

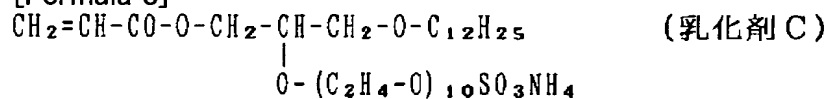
[0075]

[Formula 7]



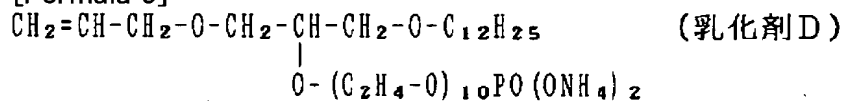
[0076]

[Formula 8]



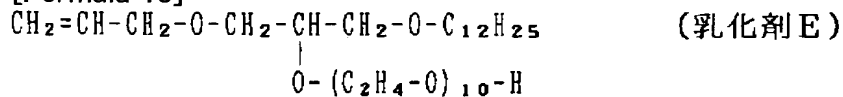
[0077]

[Formula 9]



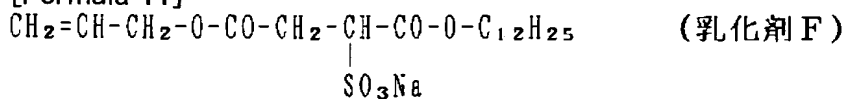
[0078]

[Formula 10]



[0079]

[Formula 11]



[0080] Aqueous urethane and an acrylic emulsion were mixed at 30 degrees C for 2 hours by combination shown in example 1 (manufacture of drainage system resin constituent by mixing with aqueous urethane and acrylic emulsion) following [table 3], and drainage system resin constituent No.1-No.5 and No.8 were adjusted. No.6 and No.7 were used as they were.

[0081] (Creation of a vinyl-chloride-resin film) The film of 0.1mm thickness was created by 180-degree-C calendaring method the following combination.

[0082]

[Combination] Weight section vinyl chloride resin (polymerization degree 1300) 100 dioctyl phthalates 50 tricresyl phosphate The 5 bisphenol A mold epoxy resin 2 sorbitan monopalmitate 1.5 methylenebis octadecanamide 0.5DHT-4A*3 0.5 zinc stearates 0.5 stearyl phosphoric-acid barium 0.5 octadecyl-3-(3, 5-JI tertiary-butyl-4- 0.1 hydroxyphenyl) propionate *3: Composition hydrotalcite made from Consonance Chemical industry [0083] (Creation of a laminated film)

Next, the drainage system resin constituent obtained in said synthetic example was applied to one side of this vinyl-chloride-resin film by the 130-mesh gravure recorder, and the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed in it.

[0084] The spreading side was carried out outside, outdoor (Saitama Kazuichi Ura) exposure of the film obtained here was carried out, and the surface state was observed about the sample of six months, 12 months, and 18 months after. Evaluation synthesizes the generating situation of dirt or a blemish by viewing, and is evaluated in ten steps (weatherability), the condition that there is almost no difference 1 exposure before is expressed, and the condition that degradation is advancing is expressed as a numeric value becomes large. It adds to this again and is JIS about the film of original and 12 months after. K Light transmission was measured according to 7105.

[0085] Moreover, in order to check the adhesion of a film and a spreading layer, after rubbing and sticking a cellophane tape on the spreading side side of the film six months after being un-exposed and exposure and of 12 months after with a finger, it tore off strongly and evaluated. O means that the spreading layer remains completely, ** means that exfoliation is seen partially, and a valuation basis means that x exfoliated nearly completely.

[0086] Furthermore, the fog resistance trial was performed using the non-exposed film. A test method ****s a spreading side inside in the head-lining inclined plane of the frame for cloudy observation which surrounded the four way type with the wood slab, stretches a trial film, puts it on a tank with a water temperature of about 40 degrees C prepared beforehand, and is left at the room temperature of 25 degrees C for 48 hours. Subsequently, the room temperature was lowered to 5 degrees C, holding a water bath at 40 degrees C, and the generating condition of the overcast of a film internal surface (near front face facing a tank) was checked by viewing 1 hour after. It evaluated in three steps, x, **, and O.

[0087] Those results are shown in following [table 3].

[0088]

[Table 3]

	実 施 例					比 較 例			
水系樹脂組成物	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	—
水性ウレタンA	200								コーティングなし
水性ウレタンE		200	200	200	200	100		200	
アクリルエマルジョンA	233	65	233	640			100		
アクリルエマルジョンB								233	
アクリルエマルジョンC					233				
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
耐候性 6ヵ月後	2	2	2	2	2	4	3	3	6
12ヵ月後	3	4	3	4	4	7	6	6	9
18ヵ月後	5	5	5	5	6	9	8	8	10
光線透過率	91	91	90	91	90	91	91	90	91
12ヵ月後	89	87	88	87	88	78	74	79	71
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—
6ヵ月後	○	○	○	○	○	△	○	○	—
12ヵ月後	○	○	○	○	○	×	△	○	—
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×

[0089] The manufacture ion-exchange-water 126 section of the drainage system resin constituent by the polymerization of the acrylic monomer in the inside of example 2 drainage-system urethane, the emulsifier A3 section, and the aqueous urethane E200 section were taken, and the temperature up was carried out to 60 degrees C. The 10% water dispersion 4 of the partial saturation monomer mixture 100 section which consists of a presentation shown in following [table 4], and tertiary butyl hydroperoxide section was required, and 3 hours was dropped. It kept at 70 degrees C after dropping termination for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the drainage system resin constituent (drainage system resin constituent No.9-14) of 40 % of the weight of resin solid content was manufactured.

[0090] Using the obtained drainage system resin constituent, it covered on the vinyl-chloride-resin film like the example 1, and light transmission of a weathering test and 12 months after was measured. Those results are shown in following [table 4].

[0091]

[Table 4]

	実施例	比較例	実施例	比較例	実 施 例	
水系樹脂組成物	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14
水性ウレタンE	200	200	200	200	200	200
メチルメタクリレート	45	45	45	45	30	30
ブチルメタクリレート	55	55	45	45	45	
ジソジメチルメタクリレート			10	10	7	7
2-エチルヘキシルアクリレート						45
ヒメチロールアクリルアミド					3	3
スチレン					15	15
反応性乳化剤A	3		3		3	3
比較乳化剤*2		3		3		
イオン交換水	130	130	130	130	130	130
合 計	433	433	433	433	433	433
固形分	37	32	37	40	37	28
耐候性 6ヵ月後	1	3	2	3	2	2
12ヵ月後	3	7	3	7	4	4
18ヵ月後	5	9	5	9	6	5
光線透過率	91	91	90	90	91	90
12ヵ月後	88	78	88	76	87	86

[0092] After kneading the compound of example 3 (creation of a vinyl-chloride-resin film) degree with an Ishikawa style RAIKAI machine, vacuum law evasion processing was performed and the uniform paste sol was created. The sol was applied in the paper by the thickness of 0.2mm, it heated for 60 seconds in 150-degree C gear oven, and the gelation sheet was obtained. Using the gelation sheet, heating foaming was carried out for 50 seconds in 220-degree C gear oven, respectively, and the foaming sheet was created.

[0093]

[** **] Weight section vinyl chloride resin (PSL-280 Kaneka make) 100 calcium carbonates (H) 100 titanium dioxides (R) 15G 2-ethylhexyl phthalate 60 mineral spirits 7 AZOJI carvone amide 4C9 - 10 neo carboxylic-acid zinc 1.5C9 - 10 neo carboxylic-acid barium 1.0 [0094] (Creation of a laminated film) Next, the drainage system resin constituent obtained in said synthetic example was applied to one side of this vinyl-chloride-resin film by the 130-mesh gravure recorder, and the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed in it.

[0095] The obtained covering sheet was put in into 63-degree-C fade meter, it took out 500 hours, 1000 hours, and 2000 hours after, and coloring nature was observed. Evaluation is ten steps, the condition that 1 has not carried out ***** coloring is expressed, and coloring is large with numerical increase. Moreover, surface bleeding was observed about the sheet of 2000 hours after. Those results are shown in following [table 5].

[0096]

[Table 5]

	実 施 例					比 較 例			
水系樹脂組成物	Na 1	Na 2	Na 3	Na 4	Na 5	Na 6	Na 7	Na 8	—
水性ウレタン A	200								コーティングなし
水性ウレタン E		200	200	200	100	100		200	
アクリルエマルジョン A	233	65	233	640			100		
アクリルエマルジョン B								233	
アクリルエマルジョン C					233				
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
着色性 500時間	1	2	1	1	1	2	2	2	3
1000時間	2	3	2	2	2	4	5	5	7
1000時間	4	3	4	3	3	7	8	8	9
ブリード	なし	なし	なし	なし	なし	少い	少い	少い	多い

[0097] The film of 0.1mm thickness was created with the inflation method by the example 4 (creation of polyethylene film) following combination.

[0098]

[Combination] Weight section low density polyethylene (consistency 0.923 g/cm² and mMFR=2.0) 100 tris (2, 4-JI tertiary butylphenyl) phosphite A 0.22-hydroxy benzophenone 0.1 methylenebis AMAIDO 0.2DHT-4A 0.2 [0099] (Creation of a laminated film) Next, the drainage system resin constituent obtained in said synthetic example was applied to one side of this polyethylene film by the 130-mesh gravure recorder, and the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed in it.

[0100] The same trial as an example 1 was performed using the film obtained here. However, the weathering test was performed 12 months after, the adhesion test was performed until after six months, and the light transmittance after degradation measured the thing for six months. Those results are shown in following [table 6].

[0101]

[Table 6]

	実 施 例					比 較 例			
水系樹脂組成物	Na 1	Na 2	Na 3	Na 4	Na 5	Na 6	Na 7	Na 8	—
水性ウレタン A	200								コーティングなし
水性ウレタン E		200	200	200	200	100		200	
アクリルエマルジョン A	233	65	233	640			100		
アクリルエマルジョン B								233	
アクリルエマルジョン C					233				
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
耐候性 6ヵ月後	2	3	2	2	2	4	3	3	6
12ヵ月後	5	6	5	5	6	9	8	8	10
光線透過率	87	86	87	87	88	89	88	87	86
6ヵ月後	84	83	84	84	85	71	68	68	65
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—
6ヵ月後	○	○	○	○	○	△	○	○	—
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×

[0102] The film of 0.1mm thickness was created with the melting extrusion method by the example 5 (creation of polyester film) following combination.

[0103]

[Combination] Weight section polyethylene terephthalate 100 tris (2, 4-JI tertiary butylphenyl) phosphite 0.22-hydroxy benzophenone 0.1 [0104] (Creation of a laminated film) Next, the

drainage system resin constituent obtained in said synthetic example was applied to one side of this polyester film by the 130-mesh gravure recorder, and the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed in it.

[0105] The same trial as an example 1 was performed using the film obtained here. Those results are shown in following [table 7].

[0106]

[Table 7]

	実 施 例					比 較 例			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	—
水系樹脂組成物	200								コーティングなし
水性ウレタン A									
水性ウレタン E		200	200	200	200	100		200	
アクリルエマルジョン A	233	15	233	640			100		
アクリルエマルジョン B								233	
アクリルエマルジョン C					233				コーティングなし
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
耐候性 6ヵ月後	2	2	2	2	2	4	3	3	5
12ヵ月後	3	3	3	3	3	6	6	6	8
18ヵ月後	5	5	5	5	5	8	8	8	10
光線透過率	85	86	85	85	85	84	85	85	86
12ヵ月後	84	84	84	83	84	77	76	79	72
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—
6ヵ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	—
12ヵ月後	○	○	○	○	○	△	△	○	—
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×

[0107] A lifting, the dirt which becomes empty, and a blemish produce bleeding, and decline in light transmission of the thermoplastics film which has not performed coating is also remarkable so that clearly from an example. Although some improvements are found when coating which used aqueous urethane or an acrylic emulsion independently, respectively is performed, in order to improve this, the effectiveness is still insufficient. Moreover, the effectiveness is insufficient when the drainage system resin constituent which consists of an acrylic emulsion which comes to use the surface active agent of a non-reaction type with aqueous urethane is used.

[0108] On the other hand, by coating using the drainage system resin constituent which consists of drainage system urethane concerning this invention, and an acrylic emulsion which comes to use a reactant emulsifier, bleeding is controlled, there is also little generating of dirt or a blemish and light transmission can also maintain it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] Weatherability and ****-proof are improved remarkably and the thermoplastics film of this invention coated using the drainage system resin constituent containing polyurethane resin and specific acrylic resin fits the application of the film for agriculture, or wallpaper.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17689

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	S
B 2 9 D 7/01			B 2 9 D 7/01	
// C 0 8 F 299/02	M R S		C 0 8 F 299/02	M R S
C 0 9 D 155/00	P G Z		C 0 9 D 155/00	P G Z
175/04	P H X		175/04	P H X
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-178290

(22)出願日 平成8年(1996)7月8日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 仲田 忠洋

埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 岡 正史

埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂フィルム

(57)【要約】

【課題】 特に農業用のフィルムあるいは壁紙として好適に使用することのできるような耐光性、耐汚染性、耐傷性、防曇性などの改良された熱可塑性樹脂フィルムを提供すること。

【解決手段】 本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、片面または両面に、塗膜形成用水系樹脂組成物により形成された塗膜を有しており、該塗膜形成用水系樹脂組成物が、ポリウレタン樹脂1～85重量%およびアクリル樹脂1～85重量%を含有し、かつ、両者を合計した樹脂固形分2～90重量%を含有する水系樹脂組成物であって、該アクリル樹脂が、共重合可能な不飽和結合を有する反応性乳化剤の存在下にアクリル系不飽和単量体の混合物を重合させることによって得られたものであることを特徴とする。

フィルムあるいは壁紙として好適に使用することのできるような耐光性、耐汚染性、耐傷性、防曇性などの改良された熱可塑性樹脂フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、片面または両面に、ポリウレタン樹脂および特定のアクリル樹脂からなる水系樹脂組成物により形成された塗膜を有している熱可塑性樹脂フィルムが、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、片面または両面に、塗膜形成用水系樹脂組成物により形成された塗膜を有している熱可塑性樹脂フィルムにおいて、該塗膜形成用水系樹脂組成物が、ポリウレタン樹脂1～85重量%およびアクリル樹脂1～85重量%を含有し、かつ、両者を合計した樹脂固形分2～90重量%を含有する水系樹脂組成物であって、該アクリル樹脂が、共重合可能な不飽和結合を有する反応性乳化剤の存在下にアクリル系不飽和単量体の混合物を重合させることによって得られたものであることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルムを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱可塑性樹脂フィルムについて詳述する。本発明に使用される塗膜を形成する前の熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂から形成されるものであり、該熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂などがあげられる。ここで、上記塩化ビニル系樹脂としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などその重合方法には特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-各種ビニルエーテル共重合体などの塩化ビニル系樹脂、およびそれら相互のブレンド品あるいは他の塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル（メタ）アクリレート共重合体、ポリエステルなどとのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体などがあげられ、また、上記ポリオレフィン系樹

脂としては、例えば、高密度、低密度または直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体等の α -オレフィンの単重合体または共重合体、これらの α -オレフィンと共役ジエンまたは非共役ジエン等の多不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体などがあげられ、また、上記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルポリエステルなどがあげられる。

【0013】上記熱可塑性樹脂から上記フィルムを形成する方法としては、通常の熱可塑性樹脂の加工方法が用いられ、例えば、カレンダー加工、ロール加工、押出成型加工、ブロー成型、インフレーション成型、熔融流延法、加圧成型加工、ペースト加工、粉体成型等の方法を好適に使用することができる。

【0014】また、上記フィルムを形成する際には、通常の熱可塑性樹脂に用いられる添加剤、例えば、可塑剤、有機カルボン酸、フェノール類および有機リン酸類の金属塩、エポキシ化合物、 β -ジケトン化合物、多価アルコール、リン系、フェノール系または硫黄系などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、ヒドロタルサイト化合物、ゼオライト化合物、過塩素酸塩類、その他の無機金属化合物、架橋剤、充填剤、帯電防止剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、蛍光剤、防曇剤、殺菌剤、金属不活性剤、顔料、加工助剤、防曇剤、防霧剤などを配合することができる。

【0015】また、上記フィルムは、単層構造フィルムでも多層構造フィルムでもよい。

【0016】また、上記フィルムの膜厚は、好ましくは0.001～1mmであり、更に好ましくは0.01～0.5mmである。

【0017】本発明に使用されるポリウレタン樹脂は周知の方法で製造でき、例えば、ポリイソシアネート、ポリオールおよびカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールあるいは分子中に塩基性基を有するポリオールを、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒中でウレタン化反応させてプレポリマーとし、次いで、プレポリマーを、中和剤により中和し、鎖延長剤により鎖延長し、水を加えて水性ウレタンとすることによって製造される。

【0018】上記水性ウレタンを製造するために使用される上記ポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートがあげられ、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメ

チレンジイソシアネート、リレンジイソシアネートエステル、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等があげられる。

【0019】上記ポリイソシアネートは、後述するポリオール、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールおよび鎖延長剤の活性水素の合計に対し、好ましくは0.8~3倍当量、より好ましくは1~2倍当量となるように使用される。該イソシアネートの使用量が0.8倍当量未満の場合には過剰のポリオール等が残存することとなり、また、3倍当量より多い場合には水を加えたときに尿素結合を多量に生成することとなり、いずれの場合もその特性を低下させるおそれがある。

【0020】また、上記水性ウレタンを製造するために使用される上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物等の低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記低分子量ポリオールとコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸あるいは炭酸との縮合物であるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリカプロラクトン等があげられる。

【0021】また、上記水性ウレタンを製造するために使用される上記カルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸等があげられ、また、分子中に塩基性基を有するポリオールとしては、例えば、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどがあげられ、特に、カルボキシル基を有するポリオールを用いた場合には分散性に優れた水性ウレタンが得られるので好ましい。

【0022】上記カルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールの使用量は、用いるポリオールおよびポリイソシアネートの種類にもよるが、通常は、水性ウ

レタンを構成する全ての反応成分に対して、0.5~50重量%、好ましくは1~30重量%が用いられる。該使用量が0.5重量%未満では保存安定性が劣り、また、50重量%を超えると特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0023】また、上記水性ウレタンを製造するために使用される上記の反応に不活性で水との親和性の大きい有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等をあげることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計量に対して、10~100重量%が用いられる。

【0024】また、上記水性ウレタンを製造するために使用される上記中和剤としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基があげられ、これらはカルボキシル基またはスルホン酸基を中和するのに十分な量が用いられる。

【0025】また、上記水性ウレタンを製造するために使用される上記鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホレンジアミン、メラミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のアミン類および水等があげられる。これらの鎖延長剤の使用量は、目的とするポリウレタン樹脂の分子量にもよるが、通常は、プレポリマーに対して0.5~10重量%が用いられる。

【0026】前述のように、これらの原料から水性ウレタンを製造することは周知であり、これらの原料の仕込み順序を適宜変更したり、あるいは分割して仕込むことも可能である。

【0027】このようにして得られた水性ウレタンは、通常、樹脂固形分が1~90重量%、より好ましくは5~80重量%となるように調整される。

【0028】また、市販されている水性ウレタンをそのまま使用することも勿論可能であり、例えば、旭電化工業(株)製の「アデカボンタイター」シリーズ、三井東洋化学(株)製の「オレスター」シリーズ、大日本インキ化学工業(株)製の「ボンディック」シリーズ、「ハイドラン」シリーズ、バイエル製の「インプラニール」シリーズ、日本ソフラン(株)製の「ソフラネート」シリーズ、花王(株)製の「ポイズ」シリーズ、三洋化成工業(株)製の「サンブレ」シリーズ、保土谷化学工

業(株)製の「アイゼラックス」シリーズ、第一工業製薬(株)製の「スーパーフレックス」シリーズ、ゼネカ(株)製の「ネオレッツ」シリーズ等を用いることができる。

【0029】本発明に使用されるアクリル樹脂は、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルを含有するアクリル系不飽和単量体混合物を、これらと共重合可能な不飽和結合を有する反応性乳化剤の存在下に、水性溶媒中に乳化または分散させて、重合開始剤を用いて重合することによって得られるものである。ここで、上記アクリル酸またはメタクリル酸エステルとしては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-ヒドロキシエチル、グリシジルなどのエステルがあげられる。

【0030】また、上記アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルとともに他の不飽和単量体を共重合させることも勿論できる。これらの他の不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の脂肪族不飽和炭化水素およびハロゲン化脂肪族不飽和炭化水素、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族不飽和炭化水素、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の他の不飽和カルボン酸のエステル(エステルを構成するアルコール成分としては上記のアクリル酸およびメタクリル酸のエステルを構成するアルコール成分が例示される)、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリロニトリル等の窒素含有ビニルモノマー等があげられる。

【0031】上記アクリル酸またはメタクリル酸のエステルの含有量は任意に設定できるが、通常は、全単量体中の30重量%以上、好ましくは、50重量%以上であり、30重量%未満ではアクリル酸またはメタクリル酸エステルを用いたことによる効果が発現しがたくなる。特に、これらのアクリル酸またはメタクリル酸エステルとして、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートを全単量体中の0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%となるように含有することが好ましく、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートを含有する不飽和単量体を用いることにより、皮膜の耐水性、耐薬品性等が著しく改善される。

【0032】また、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の他の不飽和カルボン酸を不飽和単量体成分として使用し、かつ中和剤を使用することでアクリル系樹脂自体に水溶性を付与することもでき、これら中和剤としては、例えば、前記水性ウレタンにおいて使用されたものなどがあげられ

る。

【0033】これらの不飽和単量体は、反应当初に一括して仕込むことも、また、分割あるいは連続的に仕込むことも可能であり、さらに、必要に応じてメルカプタン類などの連鎖移動剤を添加することもできる。

【0034】また、上記アクリル樹脂を製造するために使用される上記重合開始剤は、特に制限を受けず、通常のエマルジョン重合に用いられる水溶性開始剤ばかりでなく、油性開始剤も使用することができる。これらの重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル、第三ブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等があげられ、また、これらの重合開始剤と亜硫酸塩、スルホキシレートとの組み合わせよりなるいわゆるレドックス系触媒を使用することもできる。

【0035】上記重合開始剤の使用量は、単量体の種類、濃度、反応温度等によっても変化するが、通常は全単量体に対して0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0036】また、上記重合開始剤は、全量を一括して添加することも、あるいは、分割または連続的に添加することもできる。

【0037】上記アクリル樹脂を製造する際の反応温度は、使用する単量体および重合開始剤の種類および量に応じて変化するが、通常は0℃~100℃である。

【0038】また、本発明に用いられる上記反応性乳化剤は、分子内に上記不飽和単量体と共重合しえる不飽和結合を有するものであれば、ノニオン系、アニオン系あるいはカチオン系を問わず使用することができる。

【0039】上記反応性乳化剤は、分子内に、疎水性基、親水性基および反応性基を各々少なくとも1個有する化合物であり、該疎水性基は脂肪族または芳香族炭化水素基からなり、該親水性基はポリオキシアルキレンエーテル基に代表されるノニオン性基、スルホン酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩に代表されるアニオン性基および第4級アンモニウム塩に代表されるカチオン性基を含有し、該反応性基はビニルエーテル基、アリルエーテル基、ビニルフェニル基、アリルフェニル基、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミド基、マレイン酸等の不飽和二塩基酸のエステルまたはアミド基を含有するものである。

【0040】また、上記反応性乳化剤としては、例えば、特開昭62-22803号公報、同62-104802号公報、同62-104803号公報、同62-221431号公報、同62-221432号公報、同62-225237号公報、同62-244430号公報、同62-286528号公報、同62-289228号公報、同62-289229号公報、同63-12334号公報、同63-54930号公報、同63-7

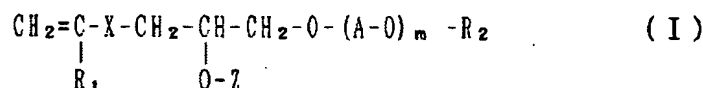
7530号公報、同63-77531号公報、同63-77532号公報、同63-84624号公報、同63-84625号公報、同63-126535号公報、同63-126536号公報、同63-147530号公報、同63-319035号公報、特開平1-11630号公報、同1-22338号公報、同1-22627号公報、同1-22628号公報、同1-30632号公報、同1-34430号公報、同1-34431号公報、同1-34432号公報、同1-99638号公報、同1-99639号公報、同4-50204号公報、同4-53802号公報、同4-55401号公報に記載されたものがあげられる。

【0041】更に、上記反応性乳化剤の具体例としては、例えば、下記【化2】（前記【化1】と同じ）の一般式（I）で表される化合物、即ち1-（メタ）アリロキシまたは（メタ）アクリロイルオキシまたは（メタ）アリロキシカルボニルメチル-3-アルコキシ（ポリオ

キシアルキレノキシ）またはアルキルフェノキシ（ポリオキシアルキレノキシ）またはアシロキシ（ポリオキシアルキレノキシ）-2-ヒドロキシプロパンまたはそのアルキレンオキシド付加物あるいはこれらの硫酸または燐酸エステルアルカリまたはアンモニウム塩、ビスフェノール化合物またはグリコール化合物のアルキレンオキシド付加物あるいはこれらの硫酸または燐酸エステルアルカリまたはアンモニウム塩、ビニルまたはアリルフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物あるいはこれらの硫酸または燐酸エステルアルカリまたはアンモニウム塩、スルホコハク酸のモノアリルモノアルキルエステルアルカリまたはアンモニウム塩、スルホコハク酸のモノ（3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）モノアルキルエステルアルカリまたはアンモニウム塩などがあげられる。

【0042】

【化2】



（式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素原子数6～30の炭化水素基またはアシル基を示し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を示し、mは0～100を示し、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ を示し、Zは水素原子またはノニオンもしくはアニオン系の

親水基を示す。）

【0043】上記反応性乳化剤の中でも、上記一般式（I）で表される化合物を用いてアクリル樹脂を製造した場合には、特に耐水性および耐薬品性に優れた被膜が得られるので、本発明においては、上記一般式（I）で表される反応性乳化剤を用いることが好ましい。

【0044】上記一般式（I）において、 R_2 で表される炭素原子数6～30の炭化水素基としては、例えば、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチルなどのアルキル基、オクテニル、デセニル、ドデセニル、オクタデセニルなどのアルケニル基、オクチルフェニル、ノニルフェニル、ジノニルフェニルなどのアルキルフェニル基があげられ、アシル基としては上記のアルキル基およびアルケニル基から誘導されるアシル基およびヒドロキシステアロイル、クロロステアロイルなどの水酸基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基およびアルケニル基から誘導されるアシル基があげられる。

【0045】また、上記一般式（I）中、Aで表される

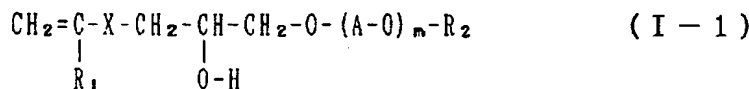
炭素原子数2～4のアルキレン基としては、エチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、1, 2-ブチレン、1, 3-ブチレン、1, 4-ブチレンがあげられる。

【0046】また、上記一般式（I）中、Zで表されるノニオン系の親水基としては、例えば、Zが水素原子である化合物の炭素原子数2～4のアルキレンオキサイド1～100モル付加物があげられ、また、アニオン系の親水基としてはZが水素原子である化合物またはZが上記ノニオン系の親水基である化合物を硫酸またはリン酸エステル塩化した化合物があげられる。

【0047】即ち、上記一般式（I）で表される化合物は以下に示すように、Zが水素原子である化合物（【化3】の式I-1）、Zがノニオン系親水基である化合物（【化4】の式I-2）およびZがアニオン系親水基である化合物（【化5】の式I-3）に分類される。これらの化合物の中でも、Zがノニオン系またはアニオン系の親水基である化合物（式I-2およびI-3）が好ましい。

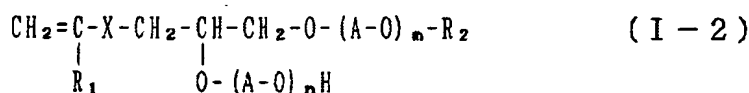
【0048】

【化3】



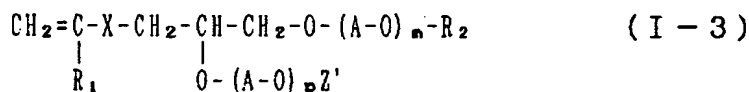
【0049】

【化4】



【0050】

【化5】



【0051】上記式I-1～I-3において、 R_1 、 R_2 、 X 、 A 及び m は前述の一般式(I)におけると同様の意味を表し、 n は1～100を表し、 p は0～100を表し、 Z' は $-\text{SO}_3-\text{M}_1$ または $-\text{PO}(\text{O}-\text{M}_1)(\text{O}-\text{M}_2)$ を表し、 M_1 および M_2 は互いに独立に、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたはヒドロキシアルキルアンモニウムを表す。

【0052】上記反応性乳化剤の使用量は、全不飽和単量体に対して好ましくは0.1～20重量%であり、該使用量が0.1重量%未満の場合には乳化安定性が不十分であり、また、20重量%を超えると得られる水系樹脂から形成される被膜の特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0053】また、上記反応性乳化剤とともに、少量の非反応性乳化剤を使用することも可能であるが、前述のように、系内に残存する乳化剤が被膜の特性に悪影響を及ぼすので、その使用量はできるだけ少なくすべきである。

【0054】本発明に用いられる塗膜形成用水系樹脂組成物は、前記のポリウレタン樹脂およびアクリル樹脂を含有するものであるが、その調整方法には特に制限を受けず、別途に製造した水性ウレタンとアクリルエマルジョンを混合する方法あるいは水性ウレタンにアクリル系不飽和単量体混合物および反応性乳化剤を加えて重合させる方法のいずれでも採用することができる。

【0055】別途に製造した水性ウレタンとアクリルエマルジョンを混合する方法においては、混合の順序、温度等の条件については特に制限を受けず、例えば、アクリルエマルジョン中に水性ウレタンを少量ずつ添加混合する方法、水性ウレタン中にアクリルエマルジョンを少量ずつ添加混合する方法、両者を一度に混合する方法のいずれでも良く、また、両者を冷却した後混合しても、一方あるいは両方が高温のときあるいは加熱下に混合しても良い。

【0056】特に、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートを含む不飽和単量体混合物から得られたアクリルエマルジョンを用いる場合には、50～100℃で水性ウレタンと混合するか、あるいは水性ウレタン中で50～100℃でアクリル系不飽和単量

体混合物を重合させることによって得られる上記水系樹脂組成物を用いることにより、形成された皮膜の特性が改善される傾向が認められる。このような高温下で製造した水系樹脂組成物を用いることによって形成される皮膜の特性が改善される理由は明らかではないが、ポリウレタン樹脂に含有されるカルボキシル基またはスルホン酸基とアクリル樹脂に含有されるグリシジル基が反応して両者の間に部分的な化学的な結合が生じ、両樹脂の均一性が改善されるためであると推定される。

【0057】また、上記塗膜形成用水系樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂1～85重量%およびアクリル樹脂1～85重量%を含有し、かつ、両者を合計した樹脂固形分が2～90重量%、好ましくは5～80重量%となるように調整される。該樹脂固形分が2重量%未満の場合は乾燥に長時間を要することとなり、また、樹脂固形分が90重量%を超えると、粘度が高く取扱に不便であるばかりでなく、保存安定性が低下する。

【0058】また、上記塗膜形成用水系樹脂組成物における、ポリウレタン樹脂とアクリル樹脂の比率(重量比)は特に制限を受けないが、通常は1:10～10:1である。該比率が上記範囲を外れる場合は、ポリウレタン樹脂またはアクリル樹脂の量が少なくなりすぎ、所望の特性が得られないことが多い。

【0059】また、上記塗膜形成用水系樹脂組成物には、目的に応じて、フッ素系またはシロキサン系などの帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナなどの無機質コロイドゾル、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、ワックス類、防曇剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、溶剤、造膜助剤、分散剤、増粘剤、香料等の慣用の添加物を加えることもできる。

【0060】上記フィルム上に上記水系樹脂組成物の塗膜を形成する方法としては、例えば、浸漬法あるいはグラビアコーター、リバースロールコーター、エアナイフコーターなどによるコーティング法などを用いて、熱可塑性樹脂フィルムの片面あるいは両面に塗布して乾燥し、乾燥膜厚が好ましくは0.1～10μm、更に好ましくは0.2～5μmの塗膜を形成する方法等があげられる。

【0061】本発明の熱可塑性樹脂フィルムの用途は特

に限定されるものではないが、ハウス、トンネル、マルチ等の農業用フィルム（いわゆる農ビ、農ポリ、農サクビ、農PO、硬質フィルム等）あるいは壁紙などに特に好適に使用することができる。

【0062】

【実施例】以下、製造例および実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、製造例および実施例における部は特にことわりのないかぎり重量部を表す。

【0063】製造例1（水性ウレタンの製造例）

平均分子量1000のポリプロピレングリコール（PPG1000）49部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）176部、ジメチロールプロピオン酸70部およびN-メチルピロリドン196部を反応容器にとり、80～100℃に保ちながら反応させて、プレポリマーを製造した。

【0064】次いで、トリエチルアミン48部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン5部を加え、水を添加しながら35℃以下で架橋反応を行い、反応終了までに456部の水を加えて樹脂固形分35重量%の水性ウレタン（水性ウレタンA）を製造した。

【0065】製造例2（水性ウレタンの製造例）

平均分子量790のビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物（BPAPPO）140部、キシリレンジイソシアネート151部およびN-メチルピロリドン120部を反応容器にとり、80～85℃でNCO含有率が10.3重量%となるまで反応させ、プレポリマーを製造

した。

【0066】次いで、ジメチロールプロピオン酸14部および1,4-ブチレングリコール25部を加え、同温度で架橋反応を行い、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収が消失するまで反応させた後、トリエチルアミン12部および水538部を加えて中和し、さらに1時間熟成させて樹脂固形分34重量%の水性ウレタン（水性ウレタンB）を製造した。

【0067】製造例3（水性ウレタンの製造例）

二塩基酸成分としてテレフタル酸およびイソフタル酸（重量比1：1）を用い、グリコール成分としてエチレングリコールおよびジエチレングリコール（重量比2：3）を用いた分子量1000のポリエステルポリオール（ポリエステルポリオール1）100部、イソホロンジイソシアネート107部およびメチルエチルケトン90部を反応容器にとり、75℃で十分に混合した後、ジメチロールプロピオン酸20部を加え、70℃で12時間反応させた。5%アンモニア水60部を加え中和した後、減圧下にメチルエチルケトンを留去し、水を加えて樹脂固形分23重量%の水性ウレタン（水性ウレタンC）を製造した。

【0068】更に、上記製造例1と同様な操作により、下記〔表1〕に示す成分を用いて、水性ポリウレタン樹脂（水性ウレタンD～G）を製造した。

【0069】

【表1】

水性ウレタン	A	B	C	D	E	F	G
PPG1000	49			160			
BPAP0		140					191
ポリエステルポリオール ¹			100			65	
ポリエステルポリオール ²					132		
ジメチロールプロピオン酸	70	14	20	18	17	46	
水添MDI	176				103	130	
キシレンジイソシアネート		151					150
イソロンジイソシアネート			107				
トリレンジイソシアネート				118			
ヘキサメチレンジアミン	5						
1,4-ブチレンジグリコール		25					17
エチレンジアミン				5	9	4	
N-メチルピペラジン							6
トリエチルアミン	48	12		14	14	35	
アンモニア			3				
酢酸							3
N-メチルピロリドン	196	120		207	122	144	117
水	456	538	770	478	603	576	516
合 計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
固形分 (wt%)	35	34	23	31	28	28	37

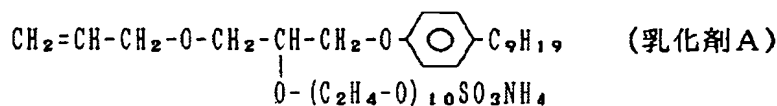
* 1 : アジピン酸とネオペンチルグリコールの縮合物 (分子量 1000)

【0070】製造例 4 (アクリル樹脂の製造)
イオン交換水 100 部および下記【化 6】の式で表される反応性乳化剤 (乳化剤 A) 2 部をとり、70℃に昇温してから過硫酸アンモニウム 0.6 部を加えた。ここに、メチルメタクリレート 45 部、n-ブチルアクリレート 45 部、グリシジルメタクリレート 10 部、乳化剤 A 1 部およびイオン交換水 30 部からなる混合乳化液を

3 時間を要して滴下し、滴下終了後、さらに同温度で 1 時間反応させた。その後、アンモニア水で pH を 8~9 に調整し、樹脂固形分 44 重量%のアクリル樹脂エマルジョン (アクリル樹脂エマルジョン A) を製造した。

【0071】

【化 6】



【0072】更に、上記製造例 4 と同様な操作により、下記【表 2】に示す成分を用いてアクリルエマルジョン (B~F) を製造した。

【0073】

【表 2】

アクリルエマルジョン	A	B	C	D	E	F
エチルアクリレート						
メチルメタクリレート	45	45	30	30	45	45
ブチルアクリレート	45	45	45		55	55
グリシジルメタクリレート	10	10	7	7		
γ-エチルヘキシルアクリレート				45		
N-メチル-2-アクリルアミド			3	3		
スチレン			15	15		
乳化剤A	3		3	3	3	
比較乳化剤*2		3				3
イオン交換水	130	130	130	130	130	130
合 計	233	233	233	233	233	233
固形分(重量%)	44	44	44	44	44	44

*2: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩

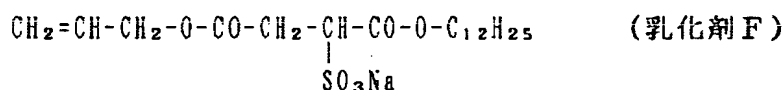
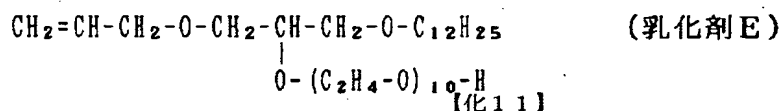
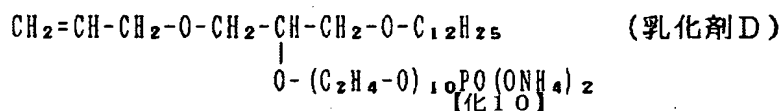
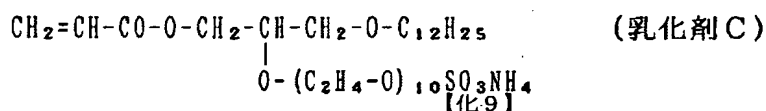
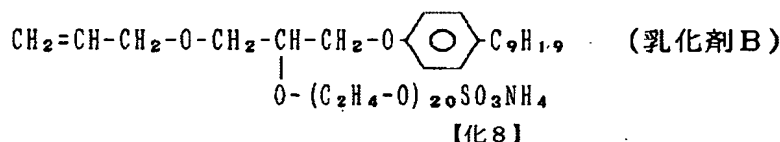
【0074】製造例5～9（アクリルエマルジョンの製造）

反応性乳化剤を、下記【化7】～【化11】の式で表される反応性乳化剤B、C、D、EおよびFに変更する以

外は製造例4と同様にしてアクリルエマルジョンG、H、I、JおよびKを製造した。

【0075】

【化7】



【0080】実施例1

（水性ウレタンとアクリルエマルジョンとの混合による水系樹脂組成物の製造）下記【表3】に示す配合により水性ウレタンおよびアクリルエマルジョンを30℃で2時間混合して水系樹脂組成物No. 1～No. 5およびNo. 8

【配合】

塩化ビニル樹脂（重合度1300）
ジオクチルフタレート
トリクレジルホスフェート
ビスフェノールA型エポキシ樹脂

重量部

100
50
5
2

を調整した。No. 6およびNo. 7はそのまま用いた。

【0081】（塩化ビニル樹脂フィルムの作成）下記配合により180℃カレンダー加工法により0.1mm厚のフィルムを作成した。

【0082】

ソルビタンモノパルミテート	1. 5
メチレンビスステアリン酸アミド	0. 5
DHT-4A ^{*3}	0. 5
ステアリン酸亜鉛	0. 5
ステアリルリン酸バリウム	0. 5
オクタデシル-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート	0. 1

*3: 協和化学工業(株) 製合成ハイドロタルサイト

【0083】(積層フィルムの作成) 次に、この塩化ビニル樹脂フィルムの片面に、前記合成例で得られた水系樹脂組成物を、130メッシュグラビアレコーダーにより塗布し、厚さ2 μ mの塗膜を形成した。

【0084】ここで得られたフィルムを塗布面を外側にして屋外(埼玉県浦和市)暴露して、6か月後、12か月後および18か月後のサンプルについて表面状態を観察した。評価は目視により汚れや傷の発生状況を総合して10段階で評価(耐候性)し、1が暴露前とほとんど差のない状態を表し、数値が大きくなるに従って劣化が進行している状態を表す。またこれに加え、オリジナルと12か月後のフィルムについてJIS K 7105に従い光線透過率を測定した。

【0085】また、フィルムと塗布層との密着性を確認するため未暴露、暴露6か月後および12か月後のフィルムの塗布面側にセロファンテープを指で擦り付けて貼

った後に強く引き剥がして評価した。評価基準は、○が完全に塗布層が残っていることを表し、△が部分的に剥離がみられることを表し、×がほぼ完全に剥離したことを表す。

【0086】さらに、未暴露のフィルムを使用して防曇性の試験を行った。試験方法は、四方を木板で囲んだ曇観察用のフレームの天井傾斜面に塗布面を内側にして試験フィルムを張り、予め用意した水温約40℃の水槽上に乗せ、25℃の室温で48時間放置する。次いで、水浴を40℃に保持したまま室温を5℃に下げ、1時間後にフィルム内表面(水槽に面した側の表面)の曇の発生状態を目視により確認した。×、△および○の三段階で評価した。

【0087】それらの結果を下記〔表3〕に示す。

【0088】

〔表3〕

	実 施 例					比 較 例				
水系樹脂組成物	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	—	
水性ウレタン A	200								コーティングなし	
水性ウレタン E		200	200	200	200	100		200		
79リニア79リオン A	233	65	233	640			100			
79リニア79リオン B								233		
79リニア79リオン C					233					
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37		
耐候性 6ヵ月後	2	2	2	2	2	4	3	3	6	
12ヵ月後	3	4	3	4	4	7	6	6	9	
18ヵ月後	5	5	5	5	6	9	8	8	10	
光線透過率	91	91	90	91	90	91	91	90	91	
12ヵ月後	89	87	88	87	88	78	74	79	71	
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	
6ヵ月後	○	○	○	○	○	△	○	○	—	
12ヵ月後	○	○	○	○	○	×	△	○	—	
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×	

【0089】実施例2

水系ウレタン中でのアクリル系モノマーの重合による水系樹脂組成物の製造

イオン交換水126部、乳化剤A3部、水性ウレタンE200部をとり、60℃に昇温した。下記〔表4〕に示す組成からなる不飽和単量体混合物100部および第三ブチルハイドロパーオキシサイドの10%水分散液4部を

3時間を要して滴下した。滴下終了後70℃に1時間保って重合反応を完結させ、樹脂固形分40重量%の水系樹脂組成物(水系樹脂組成物No. 9~14)を製造した。

【0090】得られた水系樹脂組成物を用いて、実施例1と同様に塩化ビニル樹脂フィルムに被覆して、耐候性試験および12か月後の光線透過率の測定を行った。そ

これらの結果を下記〔表4〕に示す。

【表4】

【0091】

	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
水系樹脂組成物	Na 9	Na 10	Na 11	Na 12	Na 13	Na 14
水性ウレタンE	200	200	200	200	200	200
メチルメタクリレート	45	45	45	45	30	30
ブチルメタクリレート	55	55	45	45	45	
ジブチルメタクリレート			10	10	7	7
2-エチルヘキシルアクリレート						45
ジ-メチルヘキシルアクリレート					3	3
ステレン					15	15
反応性乳化剤A	3		3		3	3
比較乳化剤*2		3		3		
イオン交換水	130	130	130	130	130	130
合 計	433	433	433	433	433	433
固形分	37	32	37	40	37	28
耐候性 6ヵ月後	1	3	2	3	2	2
12ヵ月後	3	7	3	7	4	4
18ヵ月後	5	9	5	9	6	5
光線透過率	91	91	90	90	91	90
12ヵ月後	88	78	88	76	87	86

【0092】実施例3

（塩化ビニル樹脂フィルム）の作成）次の配合物を石川式ライカイ機で混練した後、真空脱法処理を行ない、均一なペーストゾルを作成した。そのゾルを紙上に0.2mmの厚さで塗布し、150℃のギヤーオープンで60秒

間加熱し、ゲル化シートを得た。そのゲル化シートを用いて、220℃のギヤーオープンでそれぞれ50秒加熱発泡させ、発泡シートを作成した。

【0093】

〔配 合〕

塩化ビニル樹脂 (PSL-280 鐘淵化学製)	100
炭酸カルシウム (H)	100
二酸化チタン (R)	15
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	60
ミネラルスピリット	7
アゾジカルボンアミド	4
C9~10ネオカルボン酸亜鉛	1.5
C9~10ネオカルボン酸バリウム	1.0

重量部

【0094】（積層フィルムの作成）次に、この塩化ビニル樹脂フィルムの片面に、前記配合例で得られた水系樹脂組成物を、130メッシュグラビアレコーダーにより塗布し、厚さ2μmの塗膜を形成した。

【0095】得られた被覆シートを63℃フェードメーター中に入れ、500時間後、1000時間後および2000時間後に取り出し、着色性を観察した。評価は1

0段階で、1がほとんど着色していない状態を表し、数値の増大に伴い着色が大きくなっている。また、2000時間後のシートについては表面のブリードを観察した。それらの結果を下記〔表5〕に示す。

【0096】

【表5】

	実 施 例					比 較 例			
水系樹脂組成物	Na 1	Na 2	Na 3	Na 4	Na 5	Na 6	Na 7	Na 8	—
水性ウレタン A	200								コーティングなし
水性ウレタン E		200	200	200	200	100		200	
アクリルエマルジョン A	233	65	233	640			100		
アクリルエマルジョン B								233	
アクリルエマルジョン C					233				
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
着色性 500時間	1	2	1	1	1	2	2	2	3
1000時間	2	3	2	2	2	4	5	5	7
1000時間	4	3	4	3	3	7	8	8	9
ブリード	なし	なし	なし	なし	なし	少い	少い	少い	多い

【0097】実施例4

(ポリエチレンフィルムの作成) 下記配合によりインフレーション加工法により0.1mm厚のフィルムを作成

【配合】

低密度ポリエチレン (密度0.923g/cm³, MFR=2.0)

トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト

2-ヒドロキシベンゾフェノン

メチレンビスアマイド

DHT-4A

重量部

100

0.2

0.1

0.2

0.2

【0099】(積層フィルムの作成) 次にこのポリエチレンフィルムの片面に、前記配合例で得られた水系樹脂組成物を、130メッシュグラビアレコーダーにより塗布し、厚さ2μmの塗膜を形成した。

【0100】ここで得られたフィルムを用いて実施例1と同様の試験を行なった。ただし、耐候性試験は12か

した。

【0098】

月後、密着性試験は6か月後まで行ない、劣化後の光透過率は6か月のものを測定した。それらの結果を下記【表6】に示す。

【0101】

【表6】

	実 施 例					比 較 例			
水系樹脂組成物	Na 1	Na 2	Na 3	Na 4	Na 5	Na 6	Na 7	Na 8	—
水性ウレタン A	200								コーティングなし
水性ウレタン E		200	200	200	200	100		200	
アクリルエマルジョン A	233	65	233	640			100		
アクリルエマルジョン B								233	
アクリルエマルジョン C					233				
固形分	37	32	37	40	37	28	44	37	
耐候性 6ヵ月後	2	3	2	2	2	4	3	3	6
12ヵ月後	5	6	5	5	6	9	8	8	10
光線透過率	87	86	87	87	88	89	88	87	86
6ヵ月後	84	83	84	84	85	71	68	68	65
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—
6ヵ月後	○	○	○	○	○	△	○	○	—
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×

【0102】実施例5

(ポリエステルフィルムの作成) 下記配合により溶融押

【配合】

ポリエチレンテレフタレート

出法により0.1mm厚のフィルムを作成した。

【0103】

重量部

100

トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト

0.2

2-ヒドロキシベンゾフェノン

0.1

【0104】(積層フィルムの作成)次に、このポリエステルフィルムの片面に、前記合成例で得られた水系樹脂組成物を、130メッシュグラビアレコーダーにより塗布し、厚さ2 μ mの塗膜を形成した。

と同様の試験を行なった。それらの結果を下記〔表7〕に示す。

【0106】

〔表7〕

【0105】ここで得られたフィルムを用いて実施例1

	実 施 例					比 較 例				
水系樹脂組成物	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	一	
水性ウレタンA	200								コーティングなし	
水性ウレタンE		200	200	200	200	100		300		
アクリルエマルジョンA	233	15	233	640			100			
アクリルエマルジョンB								233		
アクリルエマルジョンC					233					
固形分	31	32	31	40	31	28	44	37		
耐候性 6ヵ月後	2	2	2	2	2	4	3	3	5	
12ヵ月後	3	3	3	3	3	6	6	6	8	
18ヵ月後	5	5	5	5	5	8	8	8	10	
光線透過率	85	86	85	85	85	84	85	85	86	
12ヵ月後	84	84	84	83	84	77	76	79	72	
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	
6ヵ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	—	
12ヵ月後	○	○	○	○	○	△	△	○	—	
防曇性	○	○	○	○	○	×	△	△	×	

【0107】実施例から明らかなように、コーティングを施していない熱可塑性樹脂フィルムはブリードを起こしやすく、汚れや傷が生じ、また光線透過率の低下も著しい。これを改善するために水性ウレタンあるいはアクリルエマルジョンをそれぞれ単独で使用したコーティングを施した場合には幾らかの改善は見られるもののその効果は未だ不十分なものである。また、水性ウレタンとともに非反応型の界面活性剤を用いてなるアクリルエマルジョンからなる水系樹脂組成物を使用した場合においてもその効果は不十分である。

【0108】これに対し、本発明に係る水系ウレタンと

反応性乳化剤を用いてなるアクリルエマルジョンとからなる水系樹脂組成物を用いてコーティングすることで、ブリードを抑制し、汚れや傷の発生も少なく、光線透過率も維持することができる。

【0109】

【発明の効果】ポリウレタン樹脂および特定のアクリル樹脂とを含有する水系樹脂組成物を用いてコーティングした本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、耐候性、耐傷性が著しく改善され、農業用フィルムあるいは壁紙などの用途に適したものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B29K 101:12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所